

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
)
Chrystel POURILLE-GRETHEN et al.)
)
Application No.: New U.S. Patent Application) Group Art Unit: Unassigned
)
Filed: April 1, 2004) Examiner: Unassigned
)
For: A METHOD OF DYEING HUMAN KERATIN)
MATERIALS WITH A LIGHTENING EFFECT)
WITH COMPOSITIONS COMPRISING AT)
LEAST ONE FLUORESCENT DYE AND AT)
LEAST ONE AMPHOTERIC OR NONIONIC)
SURFACTANT, COMPOSITION THEREOF,)
PROCESS THEREOF, AND DEVICE)
THEREFOR)

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 03 04034, filed April 1, 2003, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 03 04034.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By: 
Thalia V. Warnement
Reg. No. 39,064

Dated: April 1, 2004

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 04 DEC. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

1er dépôt

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 1 AVRIL 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0304034 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 1 AVR. 2003 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL Catherine WATTREMEZ - D.I.P.I 6, rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY cedex France	
Vos références pour ce dossier (facultatif) OA03106/CW			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____			
ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____			
Demande de brevet initiale			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Utilisation de compositions comprenant un colorant fluorescent et un tensioactif amphotère ou non ionique particuliers pour colorer avec un effet éclaircissant des matières kératiniques humaines			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.76.85	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 1 AVRIL 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0304034 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			OA03106/CW	
6 MANDATAIRE				
Nom			WATTREMEZ	
Prénom			Catherine	
Cabinet ou Société			L'ORÉAL	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel				
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle		
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			01.47.56.76.85	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			01.47.56.73.88	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>				
7 INVENTEUR (S)				
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES				
			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes				
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Catherine WATTREMEZ 01 Avril 2003			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**UTILISATION DE COMPOSITIONS COMPRENANT UN COLORANT FLUORESCENT
ET UN TENSIOACTIF AMPHOTERE OU NON IONIQUE PARTICULIERS POUR
COLORER AVEC UN EFFET ECLAIRCISSANT DES MATIERES KERATINIQUES
HUMAINES**

5

10 L'invention concerne l'utilisation d'une composition cosmétique comprenant au moins un colorant fluorescent et au moins un tensioactif amphotère et/ou non ionique particuliers pour colorer avec un effet éclaircissant les matières kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement et la peau foncée, de nouvelles compositions et les procédés mettant en œuvre ces compositions.

15 Il est fréquent que les personnes ayant une peau foncée désirent s'éclaircir la peau et utilisent dans ce but des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant des agents de blanchiment.

Les substances les plus utilisées comme agent de blanchiment sont l'hydroquinone et ses dérivés, l'acide kojique et ses dérivés, l'acide azélaïque, l'arbutine et ses dérivés, seuls ou en association avec d'autres actifs.

20 Toutefois ces agents ne sont pas dépourvus d'inconvénients. En particulier, il est nécessaire de les utiliser de façon prolongée et en des quantités élevées, pour obtenir un effet de blanchiment de la peau. On n'observe pas un effet immédiat à l'application de compositions les comprenant.

25 En outre, l'hydroquinone et ses dérivés sont utilisés en quantité efficace pour voir apparaître un effet blanchissant. En particulier, l'hydroquinone est connue pour sa cytotoxicité vis-à-vis du mélanocyte.

Par ailleurs, l'acide kojique et ses dérivés présentent l'inconvénient d'être coûteux et de ne pouvoir, pour cette raison, être utilisés en quantité importante dans des produits à large diffusion commerciale.

30

Il subsiste donc le besoin de compositions cosmétiques permettant d'obtenir un teint plus clair, uniforme, homogène, d'aspect naturel, ces compositions présentant une transparence satisfaisante après application sur la peau.

35 Dans le domaine capillaire, Il existe principalement deux grands types de coloration capillaire.

40 Le premier est la coloration semi-permanente, ou coloration directe, qui fait appel à des colorants capables d'apporter à la coloration naturelle des cheveux, une modification plus ou moins marquée résistante à plusieurs shampooings. Ces colorants sont appelés colorants directs et peuvent être mis en œuvre de deux manières différentes. Les colorations peuvent être réalisées par application directe sur les fibres kératiniques de la

composition contenant le ou les colorants directs ou par application d'un mélange réalisé extemporanément d'une composition contenant le ou les colorants directs avec une composition contenant un agent décolorant oxydant qui est de préférence l'eau oxygénée. On parle alors de coloration directe éclaircissante.

- 5 Le deuxième est la coloration permanente ou coloration d'oxydation. Celle-ci est réalisée avec des précurseurs de colorants dits "d'oxydation" qui sont des composés incolores ou faiblement colorés qui une fois mélangés à des produits oxydants, au moment de l'emploi, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants. Il est souvent nécessaire d'associer aux bases d'oxydation et coupleurs, un ou plusieurs colorants directs afin de neutraliser ou de
10 rabattre les nuances trop en reflets rouges, orangés ou dorés, ou au contraire d'accentuer ces reflets rouges, orangés ou dorés.
- Parmi les colorants directs disponibles, les colorants directs nitrés benzéniques ne sont pas suffisamment puissants, les indoamines, les colorants quinoniques ainsi que les
15 colorants naturels présentent une faible affinité pour les fibres kératiniques et de ce fait conduisent à des colorations qui ne sont pas assez résistantes vis-à-vis des différents traitements que peuvent subir les fibres, et en particulier vis à vis des shampooings.

- En outre, il existe un besoin d'obtenir un effet d'éclaircissement des fibres kératiniques
20 humaines. Cet éclaircissement est obtenu classiquement par un procédé de décoloration des mélanines du cheveu par un système oxydant, généralement constitué par du peroxyde d'hydrogène associé ou non à des persels. Ce système de décoloration présente l'inconvénient de dégrader les fibres kératiniques et d'altérer leurs propriétés cosmétiques.

- 25 La présente invention concerne donc des compositions permettant d'apporter des solutions aux problèmes évoqués ci-dessus, c'est-à-dire présentant une bonne affinité tinctoriale pour les fibres kératiniques, des bonnes propriétés de ténacité vis-à-vis des agents extérieurs, et en particulier vis-à-vis des shampooings, et qui permettent
30 également d'obtenir un éclaircissement sans altération de la fibre.

Il a donc été trouvé de manière inattendue et surprenante que l'utilisation de colorants fluorescents, en particulier ceux dans la gamme des orangés, lorsqu'ils étaient mis en présence de tensioactifs particuliers permettait d'atteindre ces objectifs.

- 35 La présente invention a donc pour premier objet l'utilisation d'une composition comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans le milieu et au moins un tensioactif amphotère choisi parmi les bétaïnes et les dérivés d'imidazolium et/ou au moins un tensioactif non ionique choisi
40 parmi les alkylpyrrolidones, les éthers d'alcools gras oxyalkylénés ou glycérolés, les esters d'acides gras de monoalcools oxyalkylénés ou glycérolés, les esters d'acides gras

et de polyols éventuellement oxyalkylénés ou glycérolés, pour colorer avec un effet éclaircissant les matières kératiniques humaines.

5 Un second objet de l'invention concerne des compositions comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans le milieu ne comprenant pas trois cycles condensés dont l'un est un hétérocycle monocationique comprenant deux atomes d'azote ; la composition ne comprenant pas, à titre d'agent fluorescent, du 2-[2-(4-dialkylamino)phényl éthényle]-1 alkyl pyridinium dans laquelle le radical alkyle du noyau pyridinium représente un radical méthyle, éthyle, celui du noyau benzénique représente un radical méthyle et dans laquelle le contre ion est un halogénure ; et au moins un tensioactif amphotère choisi parmi les bétaines et les dérivés d'imidazolium et/ou au moins un tensioactif non ionique choisi parmi les alkylpyrrolidones, les éthers d'alcools gras oxyalkylénés ou glycérolés, les esters d'acides gras de monoalcools oxyalkylénés ou glycérolés et les esters d'acides gras et
10
15 de polyols.

Un troisième objet de l'invention concerne un procédé pour colorer avec un effet éclaircissant des cheveux, dans lequel on met en œuvre les étapes suivantes :

- 20 a) on applique sur les cheveux la composition selon l'invention, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés,
b) on rince éventuellement les cheveux,
c) éventuellement on lave au shampoing et on rince les cheveux,
d) on sèche ou on laisse sécher les cheveux.

25 Elle a de même pour objet un procédé pour colorer avec un effet éclaircissant de la peau foncée, consistant à appliquer sur la peau la composition selon l'invention, puis à sécher ou laisser sécher la peau.

30 Les compositions utilisées selon l'invention permettent en particulier une meilleure diffusion du colorant fluorescent dans les matières kératiniques, ce qui se traduit par un effet de fluorescence accru, par un effet d'éclaircissement supérieur et donc aussi par une luminosité supérieure à ce qui est obtenu avec le colorant fluorescent utilisé seul. On constate également une meilleure ténacité du résultat vis-à-vis des lavages ou shampoings.

35 Mais d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

40 Ainsi que cela a été indiqué auparavant, la présente invention a pour objet l'utilisation d'une composition comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans le milieu et au moins un tensioactif amphotère choisi

- parmi les bétaines et les dérivés d'imidazolium et/ou au moins un tensioactif non ionique choisi parmi les alkylpyrrolidones, les éthers d'alcools gras oxyalkylénés ou glycérolés, les esters d'acides gras de monoalcools oxyalkylénés ou glycérolés, les esters d'acides gras et de polyols éventuellement oxyalkylénés ou glycérolés, pour colorer avec un effet
- 5 éclaircissant les matières kératiniques humaines.

Les tensioactifs amphotères de type bétaine convenables à la présente invention sont de préférence choisis parmi les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₁-C₈)bétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₁-C₈)sulfobétaines, et les sulfobétaines.

10

A titre d'exemples on peut citer tout particulièrement les composés classés dans le dictionnaire CTFA, 9ème édition, 2002, sous les dénominations Coco-bétaine, Lauryl-bétaine, Cetyl-bétaine, Coco/oleamidopropyl-bétaine Cocamidopropyl-bétaine, Palmitamidopropyl-bétaine, Stearamidopropyl-bétaine Cocamidoethyl-bétaine, Cocamido

15 propyl-hydroxy-sultaïne, Oleamidopropyl-hydroxysultaïne Coco-hydroxy-sultaïne, Lauryl-hydroxy-sultaïne, Coco-sultaïne, seuls ou en mélanges.

En ce qui concerne les dérivés d'imidazolium, ces derniers sont avantageusement choisis parmi les amphocarboxyglycinates et les amphocarboxypropionates.

- 20 A titre d'exemples, on peut citer les composés classés dans le dictionnaire CTFA, 9ème édition, 2002, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroampho
- 25 dipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid, seuls ou en mélanges.

Parmi les tensioactifs non ioniques susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, figurent notamment les alkylpyrrolidones non ioniques. Ces tensioactifs sont de préférence des alkyl(C₁-C₃₀)pyrrolidones.

- 30 A titre d'exemples, on peut citer les composés classés dans le dictionnaire CTFA, 9ème édition, 2002, sous les dénominations Lauryl pyrrolidone, Caprylyl pyrrolidone, Methyl pyrrolidone, seuls ou en mélanges.

- Les éthers d'alcools gras oxyalkylénés ou glycérolés sont plus particulièrement choisis
- 35 parmi les alcools gras éventuellement hydroxylés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés éthoxylés et/ou propoxylés et/ou glycérolés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple de 8 à 30 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 1 à 200 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 1 à 30.

- 40 Il peut s'agir de mono ou de diéthers.

A titre d'exemples on peut citer les composés classés dans le dictionnaire CTFA, 9ème édition, 2002, sous les dénominations Oleyl glyceryl ether, Oleth-2, Oleth-8, Oleth-106, Steareth-20, Laureth-10, PEG-4 ditallow ether, PPG- Beneth-15, PPG-8 Ceteth-1, PPG-50 Cetyl ether, PPG-6-Decyltetradeceth-12, PPG-2-Isodeceth-9, PPG-30 Isocethylether, PPG-4 Laurylether, PPG-10 Oleylether.

Les esters d'acides gras et de monoalcools ou de polyols oxyalkylénés ou glycérolés susceptibles d'être utilisés dans la composition de l'invention sont choisis de préférence parmi les esters d'acides carboxyliques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple de 8 à 30 atomes de carbone.

Dans le cas où il s'agit d'un ester d'acide gras et de monoalcool, ce dernier possède avantageusement une chaîne grasse comportant par exemple de 8 à 30 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, éthoxylée et/ou propoxylée ou glycérolée. Par ailleurs, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène de ce monoalcool peut être compris entre 1 et 200 et le nombre de groupements glycérol peut être compris entre 1 et 30.

Dans le cas d'esters d'acides gras et de polyols, ces derniers peuvent être notamment choisis parmi la glycérine, le sorbitol, le glucose, le méthyl glucose, l'anhydride de sorbitol, ou leurs mélanges. Le polyol peut être aussi un polyéthylène glycol ou un polypropylène glycol.

De plus le polyol peut être oxyalkyléné ou glycérolé. Si tel est le cas, le nombre de groupements oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène de ce polyol peut varier entre 1 et 200 et le nombre de groupements glycérol peut varier entre 1 et 30.

A titre d'exemples de ces esters on peut citer les composés classés dans le dictionnaire CTFA, 9ème édition, 2002, sous les dénominations Steareth-12 stearate, Steareth-5 stearate, PEG-15 Oleate, PEG-20 Palmitate, PEG-6 Isopalmitate, PEG-10 Polyglyceryl-2 Laurate, PEG-30 Glyceryl stearate, PEG-32 Dioleate, PEG-30 Dipolyhydroxystearate, PEG-8 Ditallate, PEG-4 Ethylhexanoate, PEG 90 Glyceryl isostearate, PEG-15 Glyceryl trioleate, PEG-20 Methylglucose distearate, PEG-20 Sorbitan cocoate, PPG-17 Dioleate, Methylglucose laurate, Methylglucose dioleate, Sorbitan palmitate, Sorbitan sesquioleate, Sorbitan trioleate.

La teneur en tensioactifs amphotères et/ou en tensioactifs non ioniques tels qu'ils viennent d'être définis, représente plus de manière avantageuse de 0,01 à 30 % en poids, plus particulièrement de 0,1 à 20 % en poids et de préférence de 0,2 à 10% en poids, du poids total de la composition.

La composition mise en œuvre dans le cadre de l'invention comprend de plus un ou plusieurs colorants fluorescents.

Par colorant fluorescent, on entend au sens de la présente invention un colorant qui est une molécule qui colore par elle-même et donc absorbe la lumière du spectre visible et éventuellement de l'ultraviolet (longueurs d'onde allant de 360 à 760 nanomètres) mais qui, contrairement à un colorant classique, transforme l'énergie absorbée en lumière
5 fluorescente de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre.

Le colorant fluorescent présent dans la composition selon l'invention est à différencier d'un agent éclaircissant optique. Les agents éclaircissants optiques appelés
10 généralement azurants optiques, ou "brighteners", ou "fluorescent brighteners", ou "fluorescent brightening agents", ou "fluorescent whitening agents", ou "whiteners", ou encore "fluorescent whiteners" en terminologie anglo-saxonne, sont des composés transparents incolores. Ces composés ne colorent pas car ils n'absorbent pas dans la lumière visible, mais uniquement dans les ultraviolets (longueurs d'onde allant de 200 à 400 nanomètres). Ils transforment l'énergie absorbée en lumière fluorescente de plus
15 grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre ; l'impression de couleur est alors uniquement engendrée par la lumière purement fluorescente à prédominante bleue (longueurs d'onde allant de 400 à 500 nanomètres).

Enfin, le colorant fluorescent mis en œuvre dans la composition est soluble dans le milieu
20 de la composition. Précisons que le colorant fluorescent est différent en cela d'un pigment fluorescent qui lui, n'est pas soluble dans le milieu de la composition.

Plus particulièrement, le colorant fluorescent utilisé dans le cadre de la présente invention, éventuellement neutralisé, est soluble dans le milieu de la composition à au
25 moins 0,001 g/l, plus particulièrement au moins 0,5 g/l, de préférence au moins 1 g/l et selon un mode de réalisation encore plus préféré, au moins 5 g/l à la température comprise entre 15 et 25°C.

Par ailleurs, selon une caractéristique de l'invention, le colorant fluorescent entrant dans
30 la composition selon l'invention ne comprend pas trois cycles condensés dont l'un est un hétérocycle monocationique comprenant deux atomes d'azote.

En outre, la composition selon l'invention ne comprend pas, à titre de colorant fluorescent, un 2-[2-(4-dialkylamino)phényl éthényle]-1 alkyl pyridinium dans laquelle le
35 radical alkyle du noyau pyridinium représente un radical méthyle, éthyle, celui du noyau benzénique représente un radical méthyle et dans laquelle le contre ion est un halogénure.

Conformément à un mode de réalisation encore plus particulier de l'invention, la
40 composition ne comprend pas, à titre de colorant fluorescent, de composé choisi parmi

les colorants fluorescents hétérocycliques monocationiques azoïques, azométhiniques ou méthiniques.

5 Les colorants fluorescents utilisés de préférence selon la présente invention sont des colorants dans la gamme des orangés.

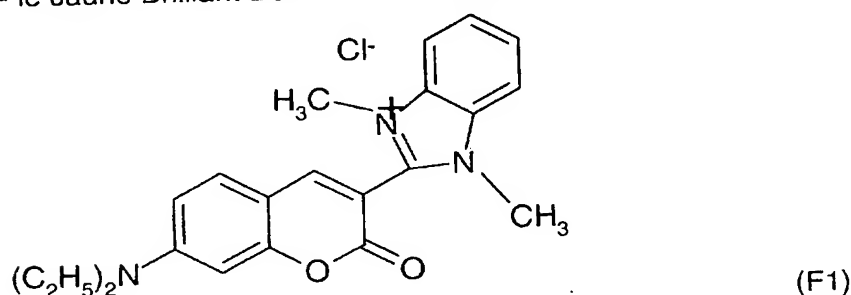
10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les colorants fluorescents de l'invention conduisent à un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres

Certains des colorants fluorescents selon la présente invention sont des composés connus en eux-mêmes.

15 A titre d'exemples de colorants fluorescents susceptibles d'être mis en œuvre, on peut citer les colorants fluorescents appartenant aux familles suivantes : les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines (comme notamment les sulforhodamines) ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents polycationiques de
20 type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.

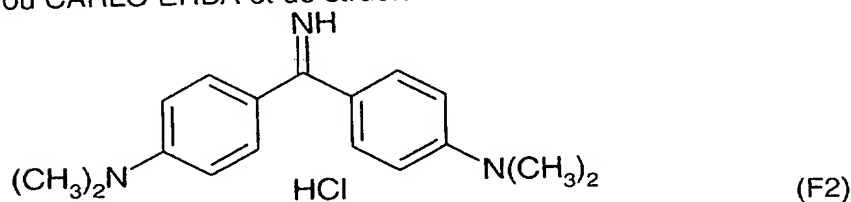
Parmi les colorants fluorescents solubles de ce type, on peut notamment citer:

- le Jaune Brilliant B6GL commercialisé par la société SANDOZ et de structure suivante :



25

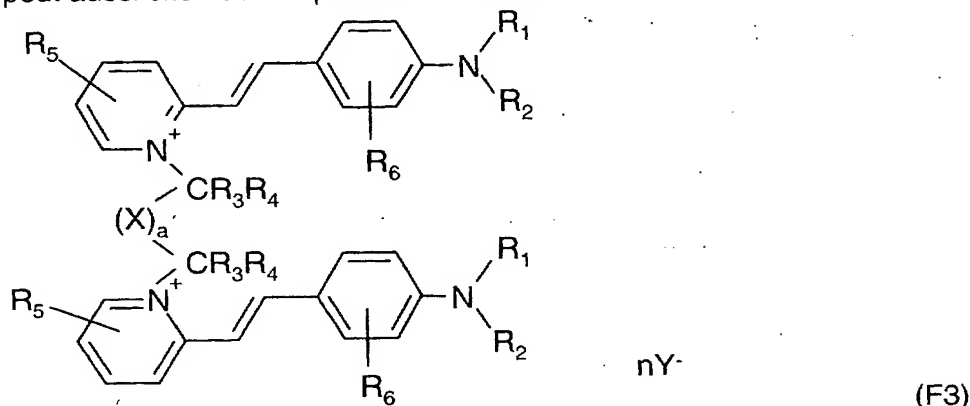
- le Basic Yellow 2, ou Auramine O commercialisé par les sociétés PROLABO, ALDRICH ou CARLO ERBA et de structure suivante :



monochlorhydrate de 4,4'-(imidocarbonyl)bis(N,N-diméthylaniline) - CAS number 2465-

30 27-2.

On peut aussi citer les composés de formule suivante :



dans laquelle :

R1, R2, identiques ou différents, représentent :

- 5 • un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- 10 • un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- 15 • R1 et R2 peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- 20 • R1 ou R2 peut éventuellement être engagé dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;
- 25

R3, R4, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ;

R5, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;

R6, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement

substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

X représente :

- 5 • un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- 10 • un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;
- 15 • un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome ;
- 20 • un radical dicarbonyle ;
- le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ;

a étant égal à 0 ou 1 ;

Y⁻, identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;

- 25 n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.

Rappelons que les termes hétéroatomes, représentent un atome d'oxygène ou d'azote.

- 30 Parmi les groupements porteurs de tels atomes, on peut citer entre autres les groupements hydroxyle, alcoxy, carbonyle, amino, ammonium, amido (-N-CO-), carboxyle (-O-CO- ou -CO-O-).

En ce qui concerne les groupements alcényles, ces derniers comprennent une ou plusieurs liaisons carbone-carbone insaturée (-C=C-), et de préférence une seule double liaison carbone-carbone.

- 35 Dans cette formule générale, les radicaux R1 et R2, identiques ou non, représentent plus particulièrement :

- un atome d'hydrogène ;
 - un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, notamment 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un atome d'oxygène ou éventuellement substitué par au moins un radical hydroxyle, amino, ammonium, d'un atome de chlore ou de fluor ;
- 40

- un radical benzyle, phényle, éventuellement substitué par un radical alkyle ou alcoxy comprenant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone ;
- avec l'atome d'azote, un radical hétérocyclique du type pyrrolo, pyrrolidino, imidazolino, imidazolo, imidazolium, pyrazolino, pipérazino, morpholino, morpholo, pyrazolo, triazolo, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu et/ou substitué par un atome d'azote et/ou d'oxygène et/ou groupement portant un atome d'azote et/ou d'oxygène.

10

En ce qui concerne les radicaux amino ou ammonium précités, les radicaux portés par l'atome d'azote peuvent ou non être identiques et représenter plus particulièrement un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₄, un radical arylalkyle dans lequel, plus spécialement, le radical aryle comprend 6 atomes de carbone et le radical alkyle 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone.

15

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, les radicaux R₁ et R₂, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆ ; un radical alkyle en C₂-C₆ substitué par un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C₂-C₆ portant un groupement amino ou ammonium ; un radical chloroalkyle en C₂-C₆ ; un radical alkyle C₂-C₆ interrompu par un atome d'oxygène ou groupement en portant un (par exemple ester) ; un radical aromatique comme les phényle, benzyle, 4-méthylphényle ; un radical hétérocyclique tel que les radicaux pyrrolo, pyrrolidino, imidazolo, imidazolino, imidazolium, pipérazino, morpholo, morphollino, pyrazolo, triazolo, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C₁-C₆ ou aromatique.

20

25

De préférence, les radicaux R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆ tels que les radicaux méthyle, éthyle, n-butyle, n-propyle ; le 2-hydroxyéthyle ; un radical alkyltriméthylammonium ou alkyltriéthylammonium, le radical alkyle étant linéaire en C₂-C₆ ; un radical (di)alkylméthylamino ou (di)alkyléthylamino, le radical alkyle étant linéaire en C₂-C₆ ; -CH₂CH₂Cl ; -(CH₂)_n-OCH₃ ou -(CH₂)_n-OCH₂CH₃ avec n nombre entier variant de 2 à 6 ; -CH₂CH₂-OCOCH₃ ; -CH₂CH₂COOCH₃.

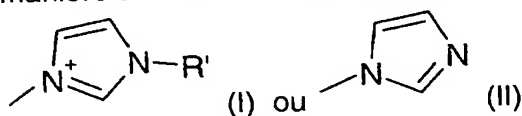
30

35

Les radicaux R₁ et R₂, identiques ou différents, peuvent aussi représenter un radical hétérocyclique du type pyrrolidino, 3-amino pyrrolidino, 3-(diméthyl)amino pyrrolidino, 3-(triméthyl)amino pyrrolidino, 2,5-diméthylpyrrolo, le 1H-imidazole, 4-méthyl pipérazino, 4-benzyl pipérazino, morpholo, 3,5-(ter-butyl)-1H-pyrazolo, 1H-pyrazolo, 1H-1,2,4-triazolo.

40

Les radicaux R_1 et R_2 , identiques ou différents, peuvent aussi représenter être reliés de manière à former un hétérocycle de formules (I) et (II) suivantes :



dans lesquelles R' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_3 ,
 5 - CH_2CH_2OH , - $CH_2CH_2OCH_3$.

Conformément à un mode de réalisation plus particulier de l'invention, R_5 , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome de fluor ou de chlore, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par un atome d'oxygène ou d'azote.

10 Il est précisé que le substituant R_5 , s'il est différent de l'hydrogène, se trouve avantageusement en position(s) 3 et/ou 5 par rapport au carbone du cycle portant l'azote substitué par les radicaux R_1 et R_2 , et de préférence en position 3 par rapport à ce carbone.

15 Avantageusement, les radicaux R_5 , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 ; - $O-R'_5$ avec R'_5 représentant un radical alkyle linéaire en C_1-C_4 ; - R'_5-O-CH_3 avec R'_5 représentant un radical alkyle linéaire en C_2-C_3 ; - $R'_5-N(R''_5)_2$ dans laquelle R'_5 représente un radical alkyle linéaire en C_2-C_3 , R''_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

20 De préférence R_5 , identiques ou non, représentent l'hydrogène, un méthyle, un méthoxy, et de préférence, R_5 représente un atome d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation particulier, les radicaux R_6 , identiques ou différents, 25 représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 ; - X avec X représentant un atome de chlore, de brome ou de fluor ; - $R'_6-O-R''_6$ avec R'_6 représentant un radical alkyle linéaire en C_2-C_3 et R''_6 représente le radical méthyle ; - $R'_6-N(R''_6)_2$ avec R'_6 représentant un radical alkyle linéaire en C_2-C_3 , R''_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, - $N(R'_6)_2$ dans laquelle R'_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical 30 alkyle linéaire en C_2-C_3 ; - $NHCOR'_6$ avec R'_6 représentant un radical alkyle en C_1-C_2 , un radical chloroalkyle en C_1-C_2 , un radical - R''_6-NH_2 ou - $R''_6-NH(CH_3)$ ou - $R''_6-N(CH_3)_2$ ou - $R''_6-N^+(CH_3)_3$ ou - $R''_6-N^+(CH_2CH_3)_3$ avec R''_6 représentant un radical alkyle en C_1-C_2 .

35 Il est précisé que le substituant R_6 , s'il est différent de l'hydrogène, se trouve de préférence en position 2 et/ou 4 par rapport à l'atome d'azote du cycle pyridinium, et de préférence en position 4 par rapport à cet atome d'azote.

Plus particulièrement ces radicaux R₆, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, et de préférence, R₆ représente un atome d'hydrogène.

- 5 En ce qui concerne les radicaux R₃, R₄, ces derniers, identiques ou non, représentent avantageusement un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, plus spécialement un radical méthyle. De manière préférée, R₃ et R₄ représentent chacun un atome d'hydrogène.
- 10 Comme indiqué plus haut, X représente :
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome, par au moins un groupement porteur d'au moins un hétéroatome et/ou par au moins un atome d'halogène ;
 - 15 • un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;
 - 20 • un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement
 - 25 comprenant au moins un hétéroatome ;
 - un radical dicarbonyle.

En outre, il est indiqué que le groupement X peut porter une ou plusieurs charges cationiques.

- 30 Ainsi, X peut représenter un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, et peut être substitué et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote, et/ou par un ou plusieurs groupements porteurs d'au moins un hétéroatome, et/ou par un atome de fluor. Parmi les groupements de ce type, on peut citer tout particulièrement les groupements
- 35 hydroxyle, alcoxy (avec notamment un radical R de type alkyle en C₁-C₄), amino, ammonium, amido, carbonyle, carboxyle (-COO-, -O-CO-) avec notamment un radical de type alkyloxy.

- Notons que l'atome d'azote, s'il est présent, peut se trouver sous une forme quaternisée ou non. Dans ce cas, le ou les deux autres radicaux portés par l'atome d'azote quaternisé
- 40 ou non, sont identiques ou non et peuvent être un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, de préférence le méthyle.

Selon une autre variante, le groupement X représente un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, du type imidazolo, pyrazolo, triazino, pyridino, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, plus particulièrement 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupement comprenant au moins un hétéroatome (de préférence un radical hydroxyle), ou par un atome d'halogène. A noter que le groupement amino est de préférence lié à l'hétérocycle.

Conformément à une autre possibilité, le groupement X représente un radical aromatique (comprenant de préférence 6 atomes de carbone) ou diaromatique condensé ou non (comprenant notamment de 10 à 12 atomes de carbone), séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène et/ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un atome d'oxygène et/ou d'azote, et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome (comme un radical carbonyle, carboxyle, amido, amino, ammonium).

Il est à noter que le radical aromatique, de préférence un radical phényle, est relié aux groupements CR_3R_4 par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,2 ; 1,3 ou 1,4, de préférence en positions 1,3 et 1,4. Si le radical phényle relié par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,4, porte un ou deux substituants, ce ou ces derniers sont situés de préférence en position 1,4 par rapport à l'un des groupements CR_3R_4 . Si le radical phényle relié par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,3, porte un substituant, ce dernier est situé de préférence en position 1 ou 3 par rapport à l'un des groupements CR_3R_4 .

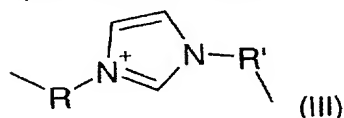
Au cas où le radical est diaromatique, il est de préférence non condensé et comprend deux radicaux phényles séparés ou non par une liaison simple (soit un carbone de chacun des deux cycles) ou par un radical alkyle, de préférence de type CH_2 ou $C(CH_3)_2$. De manière préférée, les radicaux aromatiques ne portent pas de substituant. Il est à noter que ledit radical diaromatique est relié aux groupements CR_3R_4 par l'intermédiaire de liaisons en positions 4,4'.

A titre d'exemples de groupements X convenables, on peut citer notamment les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 13 atomes de carbone tels que méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, n-butylène, pentylène, hexylène ; le 2-hydroxypropylène, le 2-hydroxy n-butylène ; les radicaux alkylènes en C_1 - C_{13} , substitués ou interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène, et/ou groupements

portant au moins un hétéroatome (hydroxyle, amino, ammonium, carbonyle, carboxyle, par exemple) tels que $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, le 1,6-didéoxy-d-mannitol, $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CO}-\text{CO}-$, le 3,3-diméthylpentylène, le 2-acétoxyéthylène, le butylène 1,2,3,4 tétraol ; $-\text{CH}=\text{CH}-$; les radicaux aromatiques ou diaromatiques substitués par un ou plusieurs radicaux alkyle, par un ou plusieurs groupements portant au moins un hétéroatome et/ou par un ou plusieurs atomes d'halogène, tels que le 1,4-phénylène, le 1,3-phénylène, le 1,2-phénylène, le 2,6-fluorobenzène, le 4,4'-biphénylène, le 1,3-(5-méthyl benzène), le 1,2-bis(2-méthoxy)benzène, le bis(4-phényl)méthane, le 3,4 benzoate de méthyle, le 1,4-bis(amido-méthyl)phényle ; les radicaux de type hétérocycliques dérivant de pyridine, comme le 2,6-bispyridine, d'imidazole, d'imidazolium, de triazine.

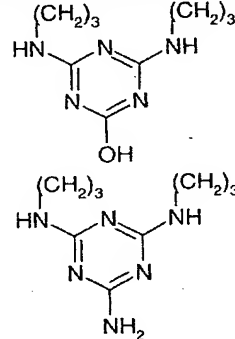
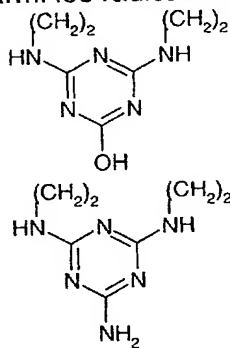
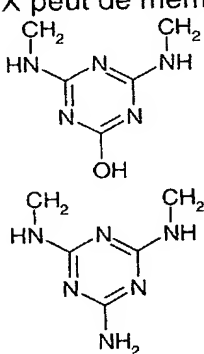
X représente, selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{13} ; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$; $-\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ avec R représentant un radical alkyle linéaire en C_2-C_6 et R' représente un radical alkyle linéaire en C_1-C_2 ; $-\text{R}-\text{N}(\text{R}')-\text{R}''$ avec R représentant un radical alkyle en C_2-C_9 , R' représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_2 et R'' représentant un radical alkyle en C_1-C_6 ; $-\text{R}-\text{N}^+(\text{R}')_2-\text{R}''$ avec R représentant un radical alkyle linéaire en C_2-C_9 , R', de préférence identiques, représentent un radical alkyle en C_1-C_2 , R'' représente un radical alkyle linéaire en C_1-C_6 ; $-\text{CO}-\text{CO}-$.

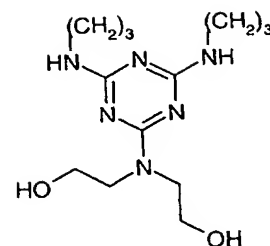
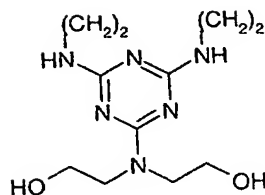
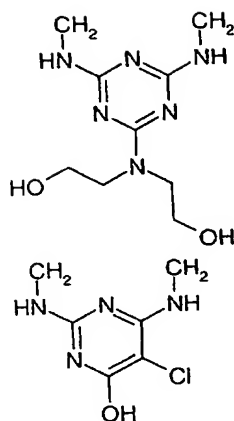
X peut de plus représenter les radicaux divalents de formule suivante :



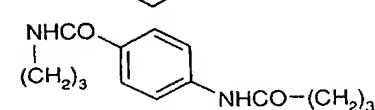
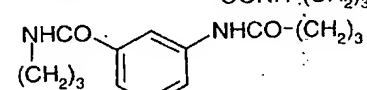
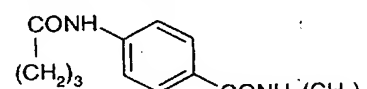
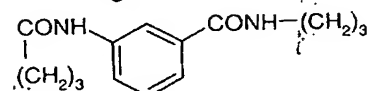
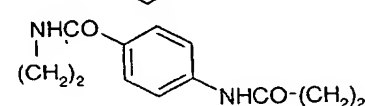
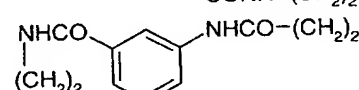
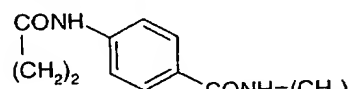
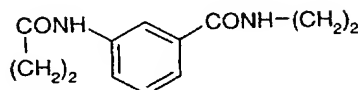
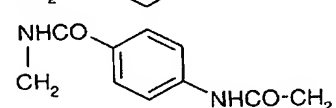
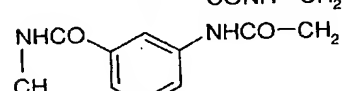
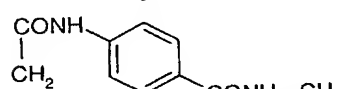
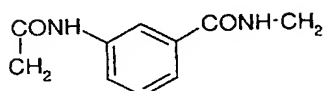
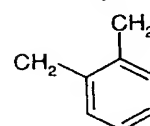
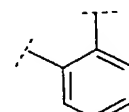
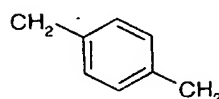
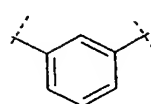
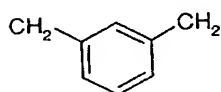
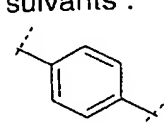
dans laquelle R et R', identiques ou non, représentent un radical alkyle linéaire en C_1-C_6 .

X peut de même être choisi parmi les radicaux divalents dérivés de triazine suivants :





Selon une autre possibilité, X peut représenter les radicaux divalents aromatiques suivants :



- 5 Dans la formule générale de ces composés fluorescents, Y^- représente un anion organique ou minéral. S'il y a plusieurs anions Y^- , ces derniers peuvent ou non être identiques.

- 10 Parmi les anions d'origine minérale, on peut citer sans intention de s'y limiter les anions provenant d'atomes d'halogène, tels que les chlorures de préférence, les iodures, les sulfates ou bisulfates, les nitrates, les phosphates, les hydrogénophosphates, les dihydrogénophosphates, les carbonate, les bicarbonates.

- 15 Parmi les anions d'origine organique, on peut citer les anions provenant des sels d'acides mono- ou polycarboxyliques, sulfoniques, sulfuriques, saturés ou non, aromatiques ou non, éventuellement substitués par au moins un radical hydroxyle, amino, ou atomes

d'halogène. A titre d'exemples non limitatifs, conviennent les acétates, hydroxyactétates, aminoacétates, (tri)chloroacétates, benzoxyactétates, propionates et dérivés portant un atome de chlore, fumarates, oxalates, acrylates, malonates, succinates, lactates, tartrates, glycollates citrates, les benzoates et dérivés portant un radical méthyle ou amino, les alkylsulfates, les tosylates, les benzènesulfonates, toluènesulfonates, etc.

De préférence, le ou les anions Y, identiques ou non, sont choisis parmi le chlore, le sulfate, le méthosulfate, l'éthosulfate.

Enfin, le nombre n, entier, est au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.

De préférence les composés fluorescents qui viennent d'être détaillés sont des composés symétriques.

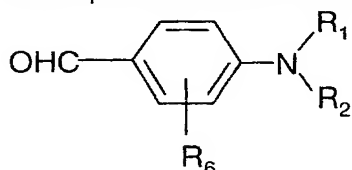
Ces composés peuvent être synthétisés en mettant en faisant réagir dans une première étape de α -picoline avec un réactif comprenant deux groupes partant qui peuvent être choisis parmi les atomes d'halogène, de préférence le brome, éventuellement le chlore, ou les groupements de type tolylsulfonyle ou méthylesulfonyle.

Cette première étape peut avoir lieu en présence d'un solvant, bien qu'il ne soit pas obligatoire, comme par exemple le diméthylformamide.

Le nombre de moles d' α -picoline est en général voisin de 2 pour une mole de réactif comprenant les groupes partant.

En outre, la réaction est habituellement mise en œuvre au reflux du réactif et/ou du solvant s'il est présent.

Le produit issu de cette première étape est ensuite contacté avec un aldéhyde correspondant de formule suivante :



dans laquelle R_1 , R_2 et R_6 ont les mêmes significations que précédemment indiquées.

Là encore, la réaction peut être effectuée en présence d'un solvant approprié, de préférence au reflux.

Il est à noter que les radicaux R_1 et R_2 de l'aldéhyde peuvent avoir la signification indiquée dans la formule générale détaillée auparavant.

Il est aussi possible de mettre en œuvre un aldéhyde pour lequel lesdits radicaux représentent des atomes d'hydrogène et effectuer conformément à des méthodes classiques, la substitution de ces atomes d'hydrogène par des radicaux appropriés tels que décrits dans la formule générale une fois la deuxième étape terminée.

On pourra notamment se référer à des synthèses telles que décrites dans US 4256458.

Il est précisé que conformément à un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition ne comprend pas, à titre de colorant fluorescent, un composé comprenant
5 trois noyaux aromatiques condensés dont l'un comprend un atome d'oxygène.

Le ou les colorants fluorescents de la présente invention représentent plus habituellement de 0,01 à 20 % en poids, plus particulièrement de 0,05 à 10 % en poids et de préférence de 0,1 à 5% en poids, du poids total de la composition.

10

Le milieu cosmétiquement acceptable est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

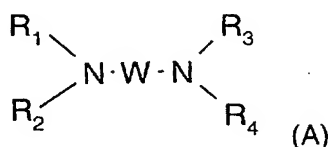
Parmi les solvants convenables, on peut citer plus particulièrement, les alcools tels que
15 l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou les glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le
20 dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, ou encore les polyols comme le glycérol. On peut également utiliser comme solvant les polyéthylèneglycols et les polypropylèneglycols, et les mélanges de tous ces composés.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions allant généralement de 1 à
25 40 % en poids, et de préférence de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le pH de la composition est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents
30 acidifiants ou alcalinisants.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les
35 acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de
40 formule (A) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

5

La composition mise en œuvre dans l'invention peut, selon une forme de réalisation préférée, et en plus du ou des colorants fluorescents, comprendre un ou plusieurs colorants directs additionnels non fluorescents de nature non ionique, cationique ou anionique.

10

Ces colorants directs additionnels peuvent par exemple être choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, et plus particulièrement parmi les colorants benzéniques nitrés rouges ou orangés suivants :

- le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(γ-hydroxypropyl)amino benzène,
- 15 - le N-(β-hydroxyéthyl)amino-3-nitro-4-amino benzène,
- le 1-amino-3-méthyl-4-N-(β-hydroxyéthyl)amino-6-nitro benzène,
- le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(β-hydroxyéthyl)amino benzène,
- le 1,4-diamino-2-nitrobenzène,
- le 1-amino-2-nitro-4-méthylamino benzène,
- 20 - la N-(β-hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylènediamine,
- le 1-amino-2-nitro-4-(β-hydroxyéthyl)amino-5-chloro benzène,
- la 2-nitro-4-amino-diphénylamine,
- le 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène.
- le 1-(β-aminoéthyl)amino-2-nitro-4-(β-hydroxyéthoxy) benzène,
- 25 - le 1-(β, γ-dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-(β-hydroxyéthyl)amino benzène,
- le 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène,
- le 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène,
- le 1-méthoxy-3-nitro-4-(β-hydroxyéthyl)amino benzène,
- la 2-nitro-4'-hydroxydiphénylamine,
- 30 - le 1-amino-2-nitro-4-hydroxy-5-méthylbenzène.

La composition utilisable dans le cadre de l'invention peut également comprendre, en addition ou en remplacement de ces colorants benzéniques nitrés, un ou plusieurs colorants directs additionnels choisis parmi les colorants benzéniques nitrés jaunes, jaune-vert, bleus ou violets, les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, naphthoquinoniques ou benzoquinoniques, les colorants indigoïdes, ou les colorants dérivés du triarylméthane.

35

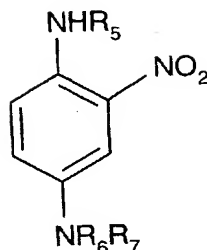
Ces colorants directs additionnels peuvent notamment être des colorants basiques parmi lesquels on peut citer plus particulièrement les colorants connus dans le COLOR INDEX, 3ème édition, sous les dénominations "Basic Brown 16", "Basic Brown 17", "Basic Yellow 57", "Basic Red 76", "Basic Violet 10", "Basic Blue 26" et "Basic Blue 99", ou des colorants directs acides parmi lesquels on peut plus particulièrement citer les colorants connus dans le COLOR INDEX, 3ème édition, sous les dénominations "Acid Orange 7", "Acide Orange 24", "Acid Yellow 36", "Acid Red 33", "Acid Red 184", "Acid Black 2", "Acid Violet 43", et "Acid Blue 62", ou encore des colorants directs cationiques tels que ceux décrits dans les demandes de brevet WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954 et dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.

Parmi les colorants directs additionnels benzéniques nitrés jaunes et jaune-vert, on peut par exemple citer les composés choisis parmi :

- le 1- β -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène,
- le 1-méthylamino-2-nitro-5-(β , γ -dihydroxypropyl)oxy benzène,
- le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthoxy-4-nitrobenzène,
- le 1-(β -aminoéthyl)amino-2-nitro-5-méthoxy-benzène,
- le 1,3-di(β -hydroxyéthyl)amino-4-nitro-6-chlorobenzène,
- le 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène,
- le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-hydroxy-4-nitrobenzène,
- la N-(β -hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluorométhylaniline,
- l'acide 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-benzènesulfonique,
- l'acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque,
- le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène,
- le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthylbenzène,
- le 4-(β , γ -dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène,
- le 1-(β -uréidoéthyl)amino-4-nitrobenzène,
- le 1,3-diamino-4-nitrobenzène,
- le 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène,
- le 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]amino-5-nitro-benzène,
- le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène,
- le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitrobenzamide.

Parmi les colorants directs additionnels benzéniques nitrés bleus ou violets, on peut par exemple citer les composés choisis parmi :

- le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-(γ -hydroxypropyl)amino 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-(β -hydroxyéthyl)amino 4-(N-méthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-(β -hydroxyéthyl)amino 4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-(β , γ -dihydroxypropyl)amino 4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- les 2-nitroparaphénylènediamines de formule suivante :



dans laquelle :

- R₆ représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical β-hydroxyéthyle ou β-hydroxypropyle ou γ-hydroxypropyle ;
- 5 - R₅ et R₇, identiques ou différents, représentent un radical β-hydroxyéthyle, -β-hydroxypropyle, γ-hydroxypropyle, ou β,γ-dihydroxypropyle, l'un au moins des radicaux R₆, R₇ ou R₅ représentant un radical γ-hydroxypropyle et R₆ et R₇ ne pouvant désigner simultanément un radical β-hydroxyéthyle lorsque R₆ est un radical γ-hydroxypropyle, telles que celles décrits dans le brevet français FR 2 692 572.

10

Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs additionnels représentent plus spécialement de 0,0005 à 12 % en poids, de préférence, de 0,005 à 6 % en poids, du poids total de la composition.

15

Lorsqu'elle est destinée à la teinture d'oxydation, la composition comprend, en plus du ou des colorants fluorescents, au moins une base d'oxydation choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées pour la teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et leurs sels

20

d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

25

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylène diamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylène diamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylène diamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylène

30

35

diamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy

paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine et la 4'aminophényl 1-(3hydroxy)pyrrolidine, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la
5 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

10 Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylène
15 diamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

20 Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition
25 avec un acide ou avec un agent alcalin.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

30 Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

35 Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation représentent plus particulièrement de 0,0005 à 12 % en poids, de préférence de 0,005 à 6 % en poids, du poids total de la composition.

Lorsqu'elle est destinée à la teinture d'oxydation, la composition peut également
40 comprendre, en plus des colorants fluorescents et des bases d'oxydation, au moins un

coupleur de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues, en mettant en œuvre les colorants fluorescents et la ou les bases d'oxydation.

Les coupleurs utilisables dans la composition peuvent être choisis parmi les coupleurs
5 utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le
10 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la
15 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

20 S'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent avantageusement de 0,0001 à 10 % en poids, de préférence de 0,005 à 5 % en poids, du poids total de la composition.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans les compositions (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les
25 chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les lactates et les acétates.

Les sels d'addition avec un agent alcalin utilisables dans les (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec les métaux alcalins ou alcalino-terreux, avec l'ammoniaque, avec les amines organiques dont les alcanolamines
30 et les composés de formule (A).

La composition peut également comprendre divers adjuvants utilisés, tels que des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants,
35 des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des cations, des polymères cationiques ou amphotères, des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents stabilisants, des agents opacifiants.

Parmi les agents épaississants, on préfère plus particulièrement utiliser les systèmes épaississants à base de polymères associatifs bien connus de l'homme de l'art et notamment de nature non ionique, anionique, cationique ou amphotère.

- 5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

- 10 Enfin, la composition utilisée dans le cadre de l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de shampooings, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition se trouve sous la forme d'un shampooing colorant et éclaircissant.

15

Dans la composition, lorsqu'une ou plusieurs bases d'oxydation sont utilisées, éventuellement en présence d'un ou plusieurs coupleurs, ou lorsque le ou les colorants fluorescents sont utilisés dans le cadre d'une coloration directe éclaircissante, alors la composition peut en outre renfermer au moins un agent oxydant choisi par exemple

20

parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou à quatre électrons.

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène ou des enzymes est particulièrement préférée.

- 25 La composition qui vient d'être décrite est donc utilisée pour colorer avec effet éclaircissant des matières kératiniques humaines.

Il est rappelé que par matières kératiniques humaines, on entend la peau, les cheveux, les ongles, les cils, et les sourcils, et plus particulièrement la peau foncée et les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement.

30

Au sens de l'invention, on entend par peau foncée, une peau dont la luminance L^* chiffrée dans le système C.I.E.L. $L^*a^*b^*$ est inférieure ou égale à 45 et de préférence inférieure ou égale à 40, sachant par ailleurs que $L^*=0$ équivaut au noir et $L^*=100$ au blanc. Les types de peau correspondant à cette luminance sont la peau africaine, la peau

35

afro-américaine, la peau hispano-américaine, la peau indienne et la peau maghrébine.

En outre, la présente invention est particulièrement adaptée au traitement de cheveux, pigmentés ou colorés artificiellement, dont la hauteur de ton est inférieure ou égale à 6 (blond foncé) et de préférence inférieure ou égale à 4 (châtain).

- 40 Dans ce qui suit, le terme cheveux sera utilisé indifféremment pour les cheveux mais aussi le système pileux (les cils, sourcils, etc.).

L'éclaircissement des cheveux est évalué par la "hauteur de ton" qui caractérise le degré ou le niveau d'éclaircissement. La notion de "ton" repose sur la classification des nuances naturelles, un ton séparant chaque nuance de celle qui la suit ou la précède immédiatement. Cette définition et la classification des nuances naturelles sont bien
5 connues des professionnels de la coiffure et publiée dans l'ouvrage "Sciences des traitements capillaires" de Charles ZVIAK 1988, Ed.Masson, pp.215 et 278.

Les hauteurs de ton s'échelonnent de 1 (noir) à 10 (blond clair), une unité correspondant à un ton ; plus le chiffre est élevé et plus la nuance est claire.

- 10 Un procédé de coloration avec effet éclaircissant des cheveux représente un autre objet de la présente invention.

Il consiste dans une première étape à appliquer sur les cheveux une composition comprenant au moins colorant fluorescent et au moins un tensioactif amphotère et/ou
15 non ionique, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés. Puis, éventuellement, dans une seconde étape, on rince éventuellement les cheveux. On peut éventuellement laver au shampooing les cheveux puis les rincer. Enfin, dans une dernière étape, on sèche ou on laisse sécher les cheveux.

Ainsi, le procédé selon l'invention peut consister à appliquer la composition pendant le
20 temps nécessaire au développement de la coloration et de l'éclaircissement, puis à laisser sécher ou sécher les cheveux, sans rinçage final.

Selon une première variante, le procédé de teinture et d'éclaircissement des cheveux est mis en œuvre avec une composition telle que définie précédemment, en l'absence de
25 colorants d'oxydation et d'agents oxydants.

Selon une deuxième variante, le procédé est mis en œuvre avec une composition telle que définie précédemment, en l'absence de colorants d'oxydation mais en présence
30 d'agents oxydants.

Selon une troisième variante de procédé de teinture conforme à l'invention, le procédé de teinture comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent et au moins un tensioactif amphotère et/ou non ionique, telle que
35 défini ci-dessus et, d'autre part, une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les cheveux pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche les cheveux.

40

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des cheveux mettant en œuvre une composition telle que définie précédemment en présence de colorants d'oxydation.

- 5 Selon ce mode de réalisation, le procédé de teinture comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent et au moins un tensioactif tel que défini ci-dessus et au moins une base d'oxydation et, d'autre part, une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce
- 10 mélange sur les cheveux pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

- 15 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments pour la teinture et l'éclaircissement des cheveux, comprenant au moins un compartiment renfermant une composition comprenant au moins un colorant fluorescent et au moins un tensioactif tel que défini ci-dessus, et au moins un autre compartiment renfermant une composition comprenant au moins un agent oxydant. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits
- 20 dans le brevet FR 2 586 913.

- Le temps nécessaire au développement de la coloration et à l'obtention de l'effet éclaircissant sur les cheveux est d'environ 5 à 60 minutes et plus particulièrement d'environ 5 à 40 minutes.

- 25 La température nécessaire au développement de la coloration et à l'obtention de l'effet éclaircissant sur les cheveux est généralement comprise entre la température ambiante (15 à 25°C) et 80°C et plus particulièrement entre 15 et 40°C.

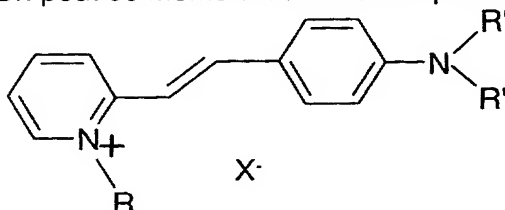
- 30 Un autre objet de l'invention est constitué par l'utilisation d'une composition comprenant comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans le milieu et au moins un tensioactif amphotère choisi parmi les bétaïnes et les dérivés d'imidazolium et/ou au moins un tensioactif non ionique choisi parmi les alkylpyrrolidones, les éthers d'alcools gras oxyalkylénés ou glycérolés, les
- 35 esters d'acides gras de monoalcools oxyalkylénés ou glycérolés, les esters d'acides gras et de polyols éventuellement oxyalkylénés ou glycérolés, pour colorer avec un effet éclaircissant les matières kératiniques humaines.

- 40 Dans le cadre de cette utilisation, le composé fluorescent peut être choisi parmi les composés fluorescents appartenant aux familles suivantes : naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines (comme notamment les

sulforhodamines) ; les azaxanthènes ; les naphtholactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents monocationiques et polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.

- 5 A titre de composés plus particuliers, on peut citer les composés de formules F1, F2 et F3 déjà détaillées auparavant.

On peut de même utiliser les composés de structure (F4) suivante :



- 10 formule dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle; R' représente un radical méthyle, X- un anion du type chlorure, iodure, sulfate, méthosulfate, acétate, perchlorate. A titre d'exemple de composé de ce type on peut citer le Photosensitizing Dye NK-557 commercialisé par la société UBICHEM, pour lequel R représente un radical éthyle, R' un radical méthyle et X- un iodure.

15

Tout ce qui a été décrit auparavant sur les natures et teneurs des divers additifs présents dans la composition reste valable et ne sera pas repris dans cette partie.

- 20 La présente invention permet d'obtenir des matières kératiniques traitées, et de manière particulièrement avantageuse des cheveux pigmentés ou artificiellement colorés, présentant une réflectance dans la gamme des longueurs d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, de préférence de 540 à 700 nanomètres, supérieure à la réflectance des mêmes matières kératiniques non traitées conformément à l'invention.

- 25 Cela signifie que, dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, de préférence de 540 à 700 nanomètres, il existe au moins une plage où la courbe de réflectance correspondant aux matières traitées, et plus particulièrement les cheveux, est supérieure à la courbe de réflectance correspondant aux matières non traitées.

On entend par "supérieure", un écart d'au moins 0,05% de réflectance, et de préférence d'au moins 0,1%.

- 30 Il est précisé toutefois qu'il peut exister dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, de préférence de 540 à 700 nanomètres, une ou plusieurs plage où la courbe de réflectance correspondant aux matières traitées est soit superposable, soit inférieure à la courbe de réflectance correspondant aux matières non traitées.

- 35 De préférence, la longueur d'onde où l'écart est maximal entre la courbe de réflectance des matières traitées et celle non traitées, se situe dans la gamme de longueur d'onde

allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.

De préférence l'effet d'éclaircissement est d'au moins 0,5 ton.

5

En outre, et de préférence, l'utilisation des compositions selon l'invention permet d'éclaircir les cheveux et la peau dans une nuance qui, chiffrée dans le système C.I.E.L $L^*a^*b^*$ présente une variable b^* supérieure ou égale à 6, avec un rapport $b^*/$ valeur absolue de a^* , supérieur à 1,2 selon le test de sélection décrit ci-dessous.

10 Test de sélection

La composition est appliquée sur des cheveux châains à raison de 10 grammes de composition pour 1 gramme de cheveux châains. La composition est étalée de façon à recouvrir l'ensemble des cheveux. On laisse la composition agir pendant 20 minutes à température ambiante (20 à 25°C). Les cheveux sont ensuite rincés à l'eau puis lavés

15

avec un shampoing à base de lauryléther sulfate. Ils sont ensuite séchés. On mesure alors les caractéristiques spectrophotométriques des cheveux pour en déterminer les coordonnées $L^*a^*b^*$.

Dans le système C.I.E.L $L^*a^*b^*$, a^* et b^* indiquent deux axes de couleurs, a^* indique l'axe de couleur vert/rouge (+ a^* est rouge, - a^* est vert) et b^* l'axe de couleur bleu/jaune (+ b^* est jaune et - b^* est bleu) ; des valeurs proches de zéro pour a^* et b^* correspondent à des nuances grises.

20

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

25

EXEMPLE 1

On a préparé les deux compositions suivantes :

Composition	1	2
Colorant fluorescent NK-557	0,5%	0,5%
N-cocoyl amidoéthyl N-éthoxycarboxyméthyl glycinate de sodium (Rhodia Chimie ; Miranol C 2M Conc.NP)	-	2% M.A.
Eau distillée	q.s.p. 100 %	q.s.p. 100 %

30

La composition 2 fait partie de l'invention tandis que la composition 1 sert de référence.

Chacune des compositions est appliquée sur cheveux châains (hauteur de ton 4) naturels pendant 20 minutes à température ambiante.

35

Le rapport de bain est fixé à 5.

A l'issue, les mèches sont rincées et séchées.

Les mèches sont lues au spectrofluorimètre Varian Cary Eclipse muni d'une fibre optique (excitation 480 nm, émission 580 nm, largeur de bande 5 nm).

5 8 mesures sont réalisées le long de la mèche.

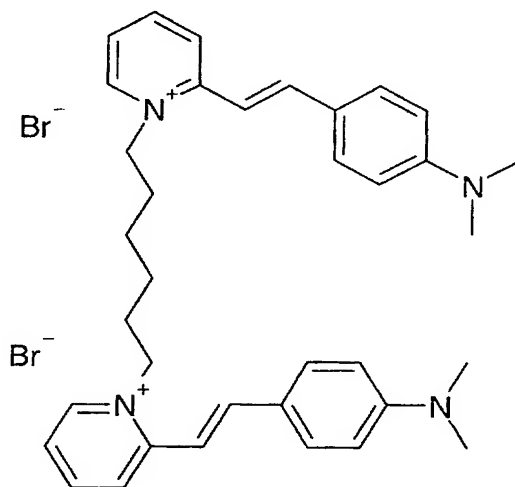
Les résultats sont rassemblés ci-dessous :

	Cheveux HT4 non traités	Cheveux HT4 + composition 1	Cheveux HT4 + composition 2
1 ^{ère} mesure	0,26	55,24	59,68
2 ^{ème} mesure	0,17	46,69	61,43
3 ^{ème} mesure	0,26	50,35	58,05
4 ^{ème} mesure	0,25	51,47	59,98
5 ^{ème} mesure	0,34	52,77	57,32
6 ^{ème} mesure	0,29	44,61	60,52
7 ^{ème} mesure	0,29	44,32	59,77
8 ^{ème} mesure	0,37	46,68	54,75
Moyenne	0,28	49,01	58,94
Ecart type	0,06	4,02	2,14
Intervalle de confiance (5%)	0,04	2,78	1,48

10 On constate donc que la composition de l'invention conduit à une fluorescence plus importante.

EXEMPLE 2

Composé fluorescent



On fait réagir 93 g de 2-picoline avec 120g de 1,6 dibromohexane dans le diméthylformamide à 110°C pendant 5 heures.

On récupère le produit précipité, et on le filtre.

On solubilise 109 g du produit obtenu précédemment dans du méthanol et l'on ajoute

- 5 82,82 g de p-diméthylaminobenzaldéhyde en deux fois, en présence de pyrrolidine.

On laisse ensuite pendant 30 minutes.

On récupère le produit sous forme précipitée.

Analyse par spectroscopie de masse : 266.

- 10 Analyse élémentaire : C : 62,43 % ; H : 6,40 % ; Br : 23,07 % ; N : 8,09 %.

La formule est la suivante $C_{36}H_{44}N_4.2Br$.

Composition

On a préparé la composition suivante :

15

Composé fluorescent	0,6 %
N-cocoyl amidoéthyl N-éthoxycarboxyméthyl glycinate de sodium	2 %
Hexylèneglycol	7 %
Eau distillée qsp	100 g

Les pourcentages sont exprimés en poids de matière active.

Coloration

- 20 La composition est appliquée sur une mèche de châtons naturels (hauteur de ton 4) avec un temps de pose de 20 minutes.

Les mèches sont ensuite rincées et séchées au casque pendant 30 minutes.

On obtient un net effet d'éclaircissement de la mèche ainsi traitée.

25

REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'une composition comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans le milieu et au moins un tensioactif
5 amphotère choisi parmi les bétaines et les dérivés d'imidazolium et/ou au moins un tensioactif non ionique choisi parmi les alkylpyrrolidones, les éthers d'alcools gras oxyalkylénés ou glycérolés, les esters d'acides gras de monoalcools oxyalkylénés ou glycérolés, les esters d'acides gras et de polyols éventuellement oxyalkylénés ou glycérolés, pour colorer avec un effet éclaircissant les matières kératiniques
10 humaines.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que les matières kératiniques humaines sont des fibres kératiniques pigmentées ou colorées artificiellement.
- 15 3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que lesdites fibres présentent une hauteur de ton inférieure ou égale à 6, de préférence inférieure ou égale à 4.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, pour colorer avec un effet
20 éclaircissant les cheveux avec un effet éclaircissant d'au moins 0,5 ton
5. Utilisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière kératinique humaine est de la peau foncée.
- 25 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les tensioactifs amphotères de type bétaine sont choisis parmi les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₁-C₈)bétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₁-C₈)sulfobétaines, les sulfobétaines ou leurs mélanges.
- 30 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les dérivés d'imidazolium sont choisis parmi les amphocarboxyglycines et les amphocarboxypropionates, ou leurs mélanges.
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que
35 que les alkylpyrrolidones non ioniques sont des alkyl(C₁-C₃₀)pyrrolidones.
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les éthers d'alcools gras oxyalkylénés ou glycérolés sont choisis parmi les alcools gras éventuellement hydroxylés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, éthoxylés
40 et/ou propoxylés ou glycérolés, ayant une chaîne comportant de 8 à 30 atomes de carbone.

REVENDECATIONS

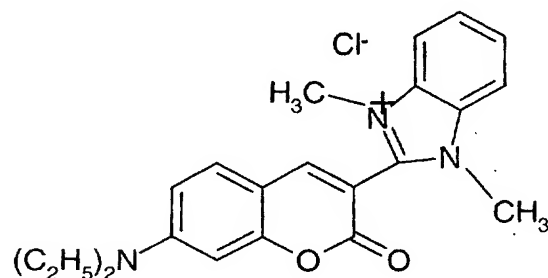
1. Utilisation d'une composition comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans le milieu et au moins un tensioactif
5 amphotère choisi parmi les bétaines et les dérivés d'imidazolium et/ou au moins un tensioactif non ionique choisi parmi les alkylpyrrolidones, les éthers d'alcools gras oxyalkylénés ou glycérolés, les esters d'acides gras de monoalcools oxyalkylénés ou glycérolés, les esters d'acides gras et de polyols éventuellement oxyalkylénés ou glycérolés, pour colorer avec un effet éclaircissant les matières kératiniques
10 humaines.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que les matières kératiniques humaines sont des fibres kératiniques pigmentées ou colorées artificiellement.
- 15 3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que lesdites fibres présentent une hauteur de ton inférieure ou égale à 6, de préférence inférieure ou égale à 4.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, pour colorer avec un effet
20 éclaircissant les cheveux avec un effet éclaircissant d'au moins 0,5 ton
5. Utilisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière kératinique humaine est de la peau foncée.
- 25 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les tensioactifs amphotères de type bétaine sont choisis parmi les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₁-C₈)bétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₁-C₈)sulfobétaines, les sulfobétaines ou leurs mélanges.
- 30 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les dérivés d'imidazolium sont choisis parmi les amphocarboxyglycinate et les amphocarboxypropionates, ou leurs mélanges.
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que
35 que les alkylpyrrolidones non ioniques sont des alkyl(C₁-C₃₀)pyrrolidones.
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les éthers d'alcools gras oxyalkylénés ou glycérolés sont choisis parmi les alcools gras éventuellement hydroxylés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, éthoxylés
40 et/ou propoxylés ou glycérolés, ayant une chaîne comportant de 8 à 30 atomes de carbone.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les esters d'acides gras et de monoalcools oxyalkylénés ou glycérolés sont choisis parmi les esters d'acides carboxyliques, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant une chaîne grasse comportant de 8 à 30 atomes de carbone et d'un ou plusieurs monoalcools ayant une chaîne grasse comportant de 8 à 30 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée éthoxylée et/ou propoxylée ou glycérolée.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les polyols sont choisis parmi la glycérine, le sorbitol, le glucose, le méthyl glucose, l'anhydride de sorbitol, un polyéthylène glycol ou un polypropylène glycol ou leurs mélanges.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les tensioactifs amphotères et/ou le ou les tensioactifs non ioniques représentent de 0,01 à 30 % en poids, plus particulièrement de 0,1 à 20 % en poids et de préférence de 0,2 à 10% en poids du poids total de la composition.
13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant fluorescent, éventuellement neutralisé, est soluble dans le milieu cosmétiquement acceptable à au moins 0,001 g/l, plus particulièrement au moins 0,5 g/l, de préférence au moins 1 g/l et selon un mode de réalisation encore plus préféré, au moins 5 g/l à la température comprise entre 15 et 25°C
14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est un colorant dans la gamme des orangés.
15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant fluorescent conduit à un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.
16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est choisi parmi les colorants fluorescents appartenant aux familles suivantes : les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents monocationiques ou polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.

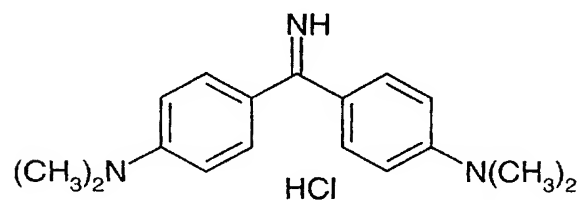
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les esters d'acides gras et de monoalcools oxyalkylénés ou glycérolés sont choisis parmi les esters d'acides carboxyliques, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant une chaîne grasse comportant de 8 à 30 atomes de carbone et d'un ou plusieurs monoalcools ayant une chaîne grasse comportant de 8 à 30 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée éthoxylée et/ou propoxylée ou glycérolée.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les polyols sont choisis parmi la glycérine, le sorbitol, le glucose, le méthyl glucose, l'anhydride de sorbitol, un polyéthylène glycol ou un polypropylène glycol ou leurs mélanges.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les tensioactifs amphotères et/ou le ou les tensioactifs non ioniques représentent de 0,01 à 30 % en poids, plus particulièrement de 0,1 à 20 % en poids et de préférence de 0,2 à 10% en poids du poids total de la composition.
13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant fluorescent, éventuellement neutralisé, est soluble dans le milieu cosmétiquement acceptable à au moins 0,001 g/l, plus particulièrement au moins 0,5 g/l, de préférence au moins 1 g/l et selon un mode de réalisation encore plus préféré, au moins 5 g/l à la température comprise entre 15 et 25°C
14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est un colorant dans la gamme des orangés.
15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant fluorescent conduit à un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.
16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est choisi parmi les colorants fluorescents appartenant aux familles suivantes : les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents monocationiques ou polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.

17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est choisi dans le groupe formé par les colorants de structures suivantes :

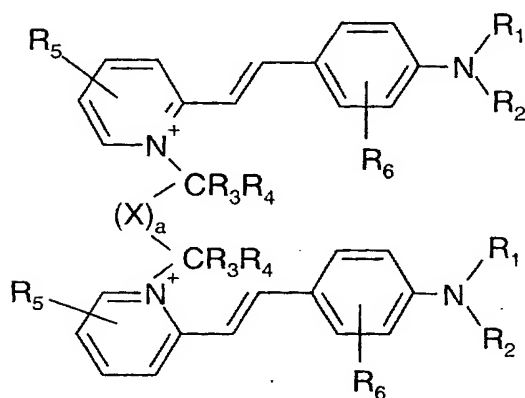
5



(F1)



(F2)

 nY^-

(F3)

dans laquelle :

10

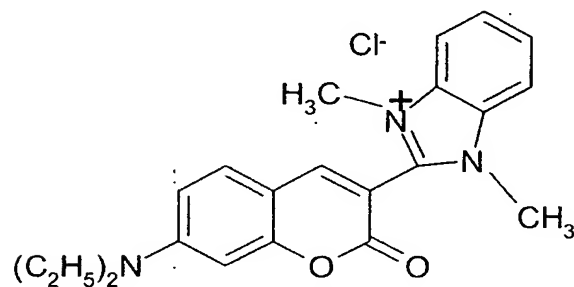
R1, R2, identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

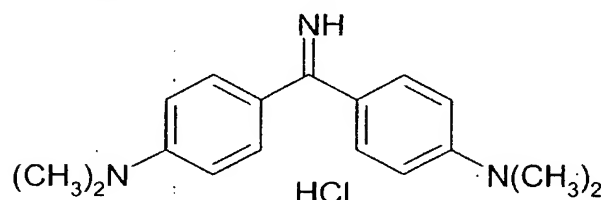
20

17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est choisi dans le groupe formé par les colorants de structures suivantes :

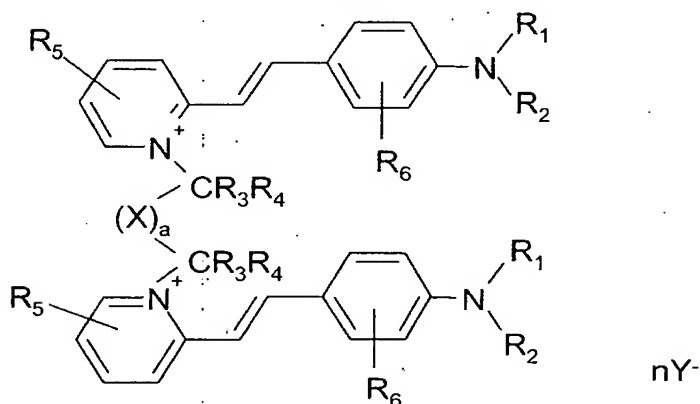
5



(F1)



(F2)



(F3)

dans laquelle :

10

R1, R2, identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

15

20



- R1 et R2 peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- R1 ou R2 peut éventuellement être engagé dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;

R3, R4, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ;

R5, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;

R6, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

X représente :

- un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome ;
- un radical dicarbone ;
- le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ;

a étant égal à 0 ou 1 ;

Y⁻, identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;

BEST AVAILABLE³³ COPY

- 5

 - R1 et R2 peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
 - R1 ou R2 peut éventuellement être engagé dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;
- 10

R3, R4, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ;

R5, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;

- 15

R6, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

- 20

X représente :

 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
 - 25

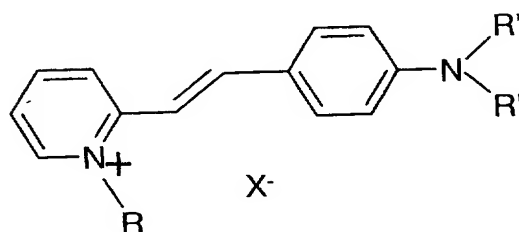
 - un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ;
 - 30

 - un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome ;
 - un radical dicarbone ;
 - le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ;
 - 35

 - a étant égal à 0 ou 1 ;
 - 40

 - Y⁻, identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;

n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent ;

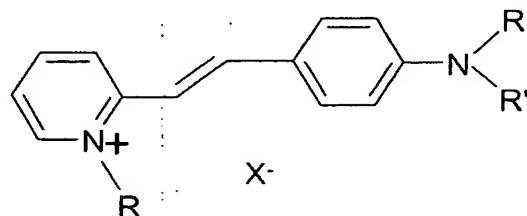


(F4)

- 5 formule dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle; R' représente un radical méthyle, X- un anion du type chlorure, iodure, sulfate, méthosulfate, acétate, perchlorate.
- 10 17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants fluorescents sont présents dans une concentration pondérale allant de 0,01 à 20% en poids, plus particulièrement de 0,05 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 15 18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend en outre au moins un colorant direct additionnel non fluorescent de nature non ionique, cationique ou anionique.
- 20 19. Utilisation selon la revendication 18, caractérisée en ce que les colorants directs additionnels sont choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, naphtoquinoniques ou benzoquinoniques, les colorants indigoïdes, ou les colorants dérivés du triarylméthane, ou leurs mélanges.
- 25 20. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 18 ou 19, caractérisée en ce que le ou les colorants directs additionnels représentent de 0,0005 à 12 % en poids, de préférence de 0,005 à 6 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 30 21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition se présente sous la forme d'un shampoing éclaircissant et colorant.
- 35 22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols,

34
BEST AVAILABLE COPY

n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent ;



(F4)

- 5 formule dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle; R' représente un radical méthyle, X- un anion du type chlorure, ioduré, sulfate, méthosulfate, acétate, perchlorate.

- 10 18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants fluorescents sont présents dans une concentration pondérale allant de 0,01 à 20% en poids, plus particulièrement de 0,05 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

- 15 19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend en outre au moins un colorant direct additionnel non fluorescent de nature non ionique, cationique ou anionique.

- 20 20. Utilisation selon la revendication 19, caractérisée en ce que les colorants directs additionnels sont choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, naphthoquinoniques ou benzoquinoniques, les colorants indigoïdes, ou les colorants dérivés du triarylméthane, ou leurs mélanges.

- 25 21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 19 ou 20, caractérisée en ce que le ou les colorants directs additionnels représentent de 0,0005 à 12 % en poids, de préférence de 0,005 à 6 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

- 30 22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition se présente sous la forme d'un shampooing éclaircissant et colorant.

- 35 23. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols,

les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

- 5 23. Utilisation selon la revendication 22, caractérisée en ce que la ou les bases d'oxydation représentent 0,0005 à 12 % en poids, de préférence 0,005 à 6 % en poids, du poids total de la composition.
- 10 24. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 22 ou 23, caractérisée en ce que la composition comprend au moins un coupleur choisi parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.
- 15 25. Utilisation selon la revendication 24, caractérisée en ce que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids, de préférence de 0,005 à 5 % en poids, du poids total de la composition.
- 20 26. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition renferme au moins un agent oxydant.
- 25 27. Utilisation selon la revendication 26, caractérisée en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou quatre électrons, et de préférence le peroxyde d'hydrogène.
- 30 28. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'on met en œuvre les étapes suivantes :
- 35 a) on applique sur les fibres kératiniques, la composition comprenant au moins colorant fluorescent et au moins un tensioactif amphotère et/ou non ionique, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés,
- b) on rince éventuellement lesdites fibres,
- c) éventuellement on lave au shampoing et on rince lesdites fibres,
- 40 d) on sèche ou on laisse sécher les fibres.
29. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée en ce que l'on applique sur la peau, la composition comprenant au moins colorant fluorescent et au moins un tensioactif amphotère et/ou non ionique, puis on sèche ou on laisse sécher la peau.

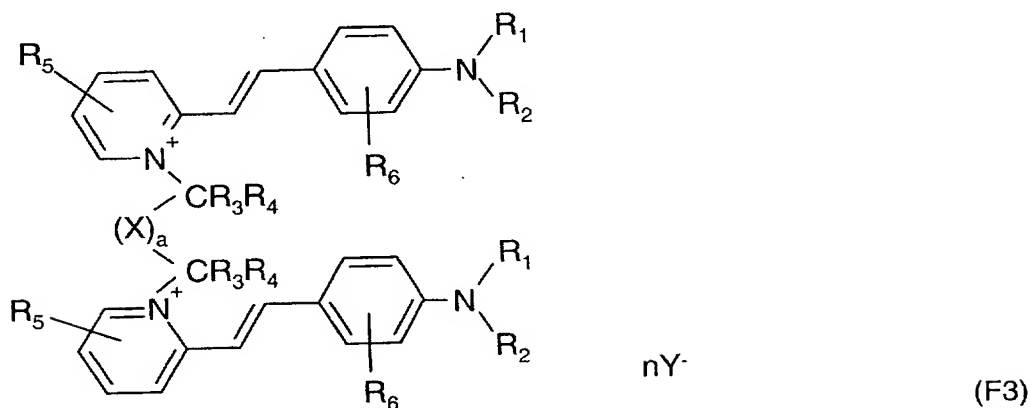
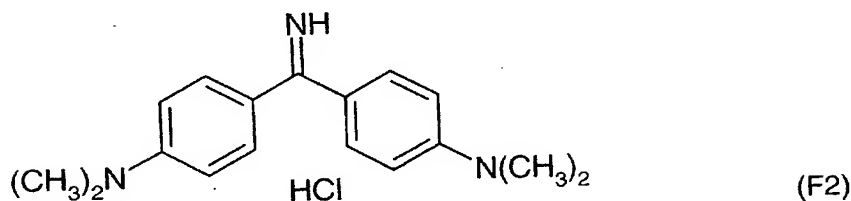
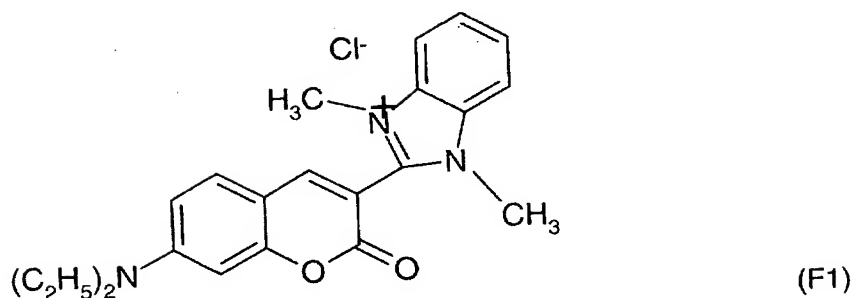
BEST AVAILABLE COPY

les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

- 5 24. Utilisation selon la revendication 23, caractérisée en ce que la ou les bases d'oxydation représentent 0,0005 à 12 % en poids, de préférence 0,005 à 6 % en poids, du poids total de la composition.
- 10 25. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 23 ou 24, caractérisée en ce que la composition comprend au moins un coupleur choisi parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.
- 15 26. Utilisation selon la revendication 25, caractérisée en ce que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids, de préférence de 0,005 à 5 % en poids, du poids total de la composition.
- 20 27. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition renferme au moins un agent oxydant.
- 25 28. Utilisation selon la revendication 27, caractérisée en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou quatre électrons, et de préférence le peroxyde d'hydrogène.
- 30 29. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'on met en œuvre les étapes suivantes :
- 35 a) on applique sur les fibres kératiniques, la composition comprenant au moins colorant fluorescent et au moins un tensioactif amphotère et/ou non ionique, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés,
- b) on rince éventuellement lesdites fibres,
- c) éventuellement on lave au shampoing et on rince lesdites fibres,
- 40 d) on sèche ou on laisse sécher les fibres.
- 30 30. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée en ce que l'on applique sur la peau, la composition comprenant au moins colorant fluorescent et au moins un tensioactif amphotère et/ou non ionique, puis on sèche ou on laisse sécher la peau.

- 5
10
15
20
25
30
35
30. Composition caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans le milieu ne comprenant pas trois cycles condensés dont l'un est un hétérocycle monocationique comprenant deux atomes d'azote ; la composition ne comprenant pas, à titre d'agent fluorescent, du 2-[2-(4-dialkylamino)phényl éthényl]-1 alkyl pyridinium dans laquelle le radical alkyle du noyau pyridinium représente un radical méthyle, éthyle, celui du noyau benzénique représente un radical méthyle et dans laquelle le contre ion est un halogénure ; et au moins un tensioactif amphotère choisi parmi les bétaïnes et les dérivés d'imidazolium et/ou au moins un tensioactif non ionique choisi parmi les alkylpyrrolidones, les éthers d'alcools gras oxyalkylénés ou glycérolés, les esters d'acides gras de monoalcools oxyalkylénés ou glycérolés et les esters d'acides gras et de polyols.
31. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le colorant fluorescent, éventuellement neutralisé, est soluble dans le milieu de la composition à au moins 0,001 g/l, plus particulièrement au moins 0,5 g/l, de préférence au moins 1 g/l et selon un mode de réalisation encore plus préféré, au moins 5 g/l à la température comprise entre 15 et 25°C.
32. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 31, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est un colorant dans la gamme des orangés.
33. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 32, caractérisée en ce que le colorant fluorescent conduit à un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.
34. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 33, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est choisi par les colorants fluorescents des familles suivantes : les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.
35. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 34, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est choisi dans le groupe formé par les colorants de structures suivantes :

31. Composition caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans le milieu ne comprenant pas trois cycles condensés dont l'un est un hétérocycle monocationique comprenant deux atomes d'azote ; la composition ne comprenant pas, à titre d'agent fluorescent, du 2-[2-(4-dialkylamino)phényl éthényl]-1 alkyl pyridinium dans laquelle le radical alkyle du noyau pyridinium représente un radical méthyle, éthyle, celui du noyau benzénique représente un radical méthyle et dans laquelle le contre ion est un halogénure ; et au moins un tensioactif amphotère choisi parmi les bétaines et les dérivés d'imidazolium et/ou au moins un tensioactif non ionique choisi parmi les alkylpyrrolidones, les éthers d'alcools gras oxyalkylénés ou glycérolés, les esters d'acides gras de monoalcools oxyalkylénés ou glycérolés et les esters d'acides gras et de polyols.
32. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le colorant fluorescent, éventuellement neutralisé, est soluble dans le milieu de la composition à au moins 0,001 g/l, plus particulièrement au moins 0,5 g/l, de préférence au moins 1 g/l et selon un mode de réalisation encore plus préféré, au moins 5 g/l à la température comprise entre 15 et 25°C.
33. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 32, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est un colorant dans la gamme des orangés.
34. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 33, caractérisée en ce que le colorant fluorescent conduit à un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.
35. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 34, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est choisi par les colorants fluorescents des familles suivantes : les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.
36. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 35, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est choisi dans le groupe formé par les colorants de structures suivantes :



5

dans laquelle :

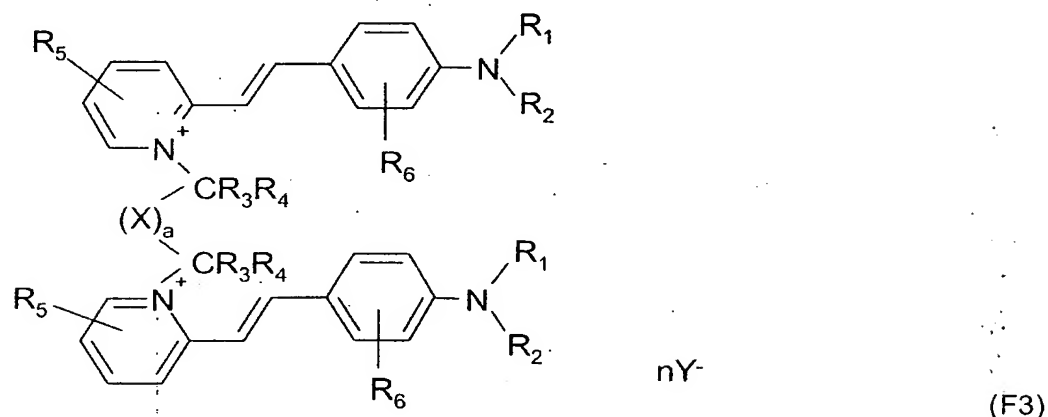
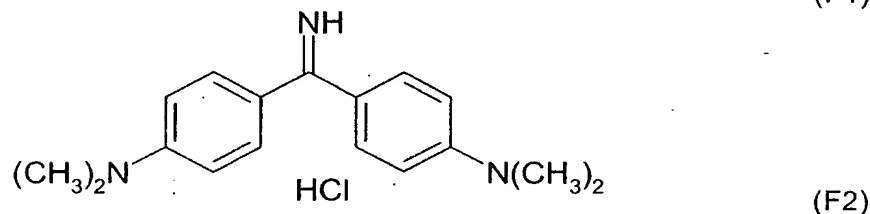
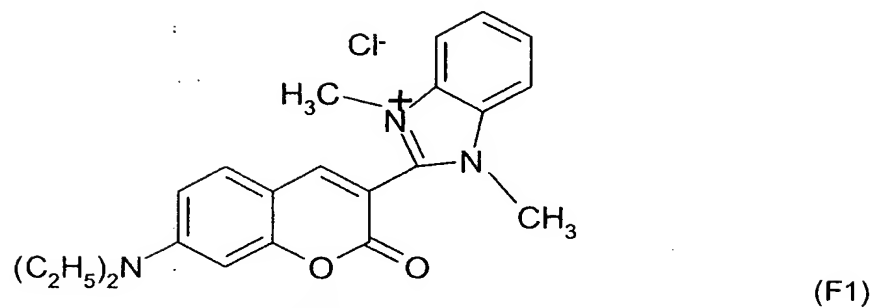
R1, R2, identiques ou différents, représentent :

10

15

20

- un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- R1 et R2 peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un



5

dans laquelle :

R1, R2, identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- R1 et R2 peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un

hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

- R1 ou R2 peut éventuellement être engagé dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;

R3, R4, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ;

R5, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;

R6, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ;

un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un

atome d'halogène ;

X représente :

- un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

- un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;

- un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome ;

- un radical dicarbonyle ;

- le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ;

a étant égal à 0 ou 1 ;

Y⁻, identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;

n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.

36. Composition selon l'une des revendications 30 à 35, caractérisée en ce que les tensioactifs amphotères de type bétaine sont choisis parmi les alkyl(C8-

hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

- R1 ou R2 peut éventuellement être engagé dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;

R3, R4, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ;

R5, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;

R6, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

X représente :

- un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

- un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;

- un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome ;

- un radical dicarbonyle ;

- le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ;

a étant égal à 0 ou 1 ;

Y⁻, identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;

n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.

37. Composition selon l'une des revendications 31 à 36, caractérisée en ce que les tensioactifs amphotères de type bétaine sont choisis parmi les alkyl(C8-

C20) bétaines, les alkyl(C8-C20)amidoalkyl(C1-C8)bétaines, les alkyl(C8-C20)amidoalkyl(C1-C8)sulfobétaines, les sulfobétaines ou leurs mélanges.

- 5 37. Composition selon l'une des revendications 30 à 36, caractérisée en ce que les dérivés d'imidazolium sont choisis parmi les amphocarboxyglycinates et les amphocarboxypropionates ou leurs mélanges.
- 10 38. Composition selon l'une des revendications 30 à 37, caractérisée en ce que les alkylpyrrolidones non ioniques sont des alkyl(C1-C30)pyrrolidones.
- 15 39. Composition selon l'une des revendications 30 à 38, caractérisée en ce que les éthers d'alcools gras oxyalkylénés ou glycérolés sont choisis parmi les alcools gras éventuellement hydroxylés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés éthoxylés et/ou propoxylés ou glycérolés, ayant une chaîne comportant de 8 à 30 atomes de carbone.
- 20 40. Composition selon l'une des revendications 30 à 39, caractérisée en ce que les esters d'acides gras et de monoalcools oxyalkylénés ou glycérolés sont choisis parmi les esters d'acides carboxyliques, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant une chaîne comportant de 8 à 30 atomes de carbone et d'un monoalcool ayant une chaîne comportant de 8 à 30 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée éthoxylée et/ou propoxylée ou glycérolée.
- 25 41. Composition selon l'une des revendications 30 à 40, caractérisée en ce que le ou les polyols sont choisis parmi la glycérine, le sorbitol, le glucose, le méthyl glucose, l'anhydride de sorbitol, un polyéthylène glycol ou un polypropylène glycol, ou leurs mélanges.
- 30 42. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 41, caractérisée en ce que le ou les tensioactifs amphotères et/ou les tensioactifs non ioniques représentent de 0,01 à 30 % en poids, plus particulièrement de 0,1 à 20 % en poids, et de préférence de 0,2 à 10% en poids, du poids total de la composition.
- 35 43. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 42, caractérisée en ce que le ou les colorants fluorescents sont présents dans une concentration pondérale allant de 0,01 à 20% en poids, plus particulièrement de 0,05 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

C20)bétaïnes, les alkyl(C8-C20)amidoalkyl(C1-C8)bétaïnes, les alkyl(C8-C20)amidoalkyl(C1-C8)sulfobétaïnes, les sulfobétaïnes ou leurs mélanges.

- 5 38. Composition selon l'une des revendications 31 à 37, caractérisée en ce que les dérivés d'imidazolium sont choisis parmi les amphocarboxyglycinates et les amphocarboxypropionates ou leurs mélanges.
- 10 39. Composition selon l'une des revendications 31 à 38, caractérisée en ce que les alkylpyrrolidones non ioniques sont des alkyl(C1-C30)pyrrolidones.
- 15 40. Composition selon l'une des revendications 31 à 39, caractérisée en ce que les éthers d'alcools gras oxyalkylénés ou glycérolés sont choisis parmi les alcools gras éventuellement hydroxylés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés éthoxylés et/ou propoxylés ou glycérolés, ayant une chaîne comportant de 8 à 30 atomes de carbone.
- 20 41. Composition selon l'une des revendications 31 à 40, caractérisée en ce que les esters d'acides gras et de monoalcools oxyalkylénés ou glycérolés sont choisis parmi les esters d'acides carboxyliques, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant une chaîne comportant de 8 à 30 atomes de carbone et d'un monoalcool ayant une chaîne comportant de 8 à 30 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée éthoxylée et/ou propoxylée ou glycérolée.
- 25 42. Composition selon l'une des revendications 31 à 41, caractérisée en ce que le ou les polyols sont choisis parmi la glycérine, le sorbitol, le glucose, le méthyl glucose, l'anhydride de sorbitol, un polyéthylène glycol ou un polypropylène glycol, ou leurs mélanges.
- 30 43. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 42, caractérisée en ce que le ou les tensioactifs amphotères et/ou les tensioactifs non ioniques représentent de 0,01 à 30 % en poids, plus particulièrement de 0,1 à 20 % en poids, et de préférence de 0,2 à 10% en poids, du poids total de la composition.
- 35 44. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 43, caractérisée en ce que le ou les colorants fluorescents sont présents dans une concentration pondérale allant de 0,01 à 20% en poids, plus particulièrement de 0,05 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

44. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 43, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un colorant direct additionnel non fluorescent de nature non ionique, cationique ou anionique.
- 5 45. Composition selon la revendication 44, caractérisée en ce que les colorants directs additionnels sont choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, anthraquinoniques, naphthoquinoniques, benzoquinoniques, phénotiaziniques, les colorants indigoïdes xanthéniques, phénanthridiniques, phtalocyanines, ainsi que les colorants dérivés du triarylméthane, seuls ou en mélanges.
- 10
46. Composition selon l'une quelconque des revendications 44 ou 45, caractérisée en ce que le ou les colorants directs additionnels représentent de 0,0005 à 12 % en poids, de préférence de 0,005 à 6 % en poids, du poids total de la composition.
- 15
47. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 46, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing éclaircissant et colorant.
48. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 47, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.
- 20
49. Composition selon la revendication 48, caractérisée en ce que la ou les bases d'oxydation représentent 0,0005 à 12 % en poids, de préférence 0,005 à 6 % en poids, du poids total de la composition.
- 25
50. Composition selon l'une quelconque des revendications 48 ou 49, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un coupleur choisi parmi les métaphénylène diamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.
- 30
51. Composition selon la revendication 50, caractérisée en ce que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids, de préférence de 0,005 à 5 % en poids, du poids total de la composition.
- 35
52. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 51, caractérisée en ce qu'elle renferme au moins un agent oxydant.

45. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 44, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un colorant direct additionnel non fluorescent de nature non ionique, cationique ou anionique.
- 5 46. Composition selon la revendication 45, caractérisée en ce que les colorants directs additionnels sont choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, anthraquinoniques, naphthoquinoniques, benzoquinoniques, phénotiaziniques, les colorants indigoïdes xanthéniques, phénanthridiniques, phtalocyanines, ainsi que les colorants dérivés du triarylméthane, seuls ou en mélanges.
- 10
47. Composition selon l'une quelconque des revendications 45 ou 46, caractérisée en ce que le ou les colorants directs additionnels représentent de 0,0005 à 12 % en poids, de préférence de 0,005 à 6 % en poids, du poids total de la composition.
- 15
48. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 47, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing éclaircissant et colorant.
49. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 48, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.
- 20
50. Composition selon la revendication 49, caractérisée en ce que la ou les bases d'oxydation représentent 0,0005 à 12 % en poids, de préférence 0,005 à 6 % en poids, du poids total de la composition.
- 25
51. Composition selon l'une quelconque des revendications 49 ou 50, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un coupleur choisi parmi les métaphénylène diamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.
- 30
52. Composition selon la revendication 51, caractérisée en ce que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids, de préférence de 0,005 à 5 % en poids, du poids total de la composition.
- 35
53. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 52, caractérisée en ce qu'elle renferme au moins un agent oxydant.
- 40



53. Composition selon la revendication 52, caractérisée en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou quatre électrons.
- 5
54. Procédé pour colorer avec un effet éclaircissant les fibres kératiniques humaines, caractérisé en ce que l'on met en œuvre les étapes suivantes :
- 10
- a) on applique sur lesdites fibres une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 30 à 46 et 48 à 53, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés,
 - b) on rince éventuellement les fibres,
 - c) éventuellement on lave au shampooing et on rince les fibres,
 - d) on sèche ou on laisse sécher les fibres.
- 15
55. Procédé selon la revendication 54, caractérisé en ce qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 46 et 48 à 51 comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent, au moins un tensioactif amphotère et/ou non ionique, éventuellement au moins un colorant direct additionnel et/ou au moins une base d'oxydation éventuellement associée à au moins un coupleur, et d'autre part, une composition renfermant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.
- 20
- 25
56. Procédé selon l'une quelconque des revendications 54 ou 55, caractérisé en ce que les fibres kératiniques sont pigmentées ou colorées artificiellement.
- 30
57. Procédé pour colorer avec un effet éclaircissant une peau foncée, caractérisé en ce que l'on applique sur la peau une composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 46, puis à sécher ou laisser sécher la peau.
- 35
58. Dispositif à plusieurs compartiments pour la teinture et l'éclaircissement des cheveux, comprenant au moins un compartiment renfermant une composition selon l'une des revendications 30 à 46 et 48 à 53, comprenant au moins un colorant fluorescent au moins un tensioactif amphotère et/ou non ionique, éventuellement au moins un colorant direct additionnel et/ou au moins une base d'oxydation éventuellement associée à au moins un coupleur, et au moins un autre compartiment renfermant une composition renfermant au moins un agent oxydant.
- 40

54. Composition selon la revendication 53, caractérisée en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou quatre électrons.
- 5
55. Procédé pour colorer avec un effet éclaircissant les fibres kératiniques humaines, caractérisé en ce que l'on met en œuvre les étapes suivantes :
- 10
- a) on applique sur lesdites fibres une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 31 à 47 et 49 à 54, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés,
- b) on rince éventuellement les fibres,
- c) éventuellement on lave au shampoing et on rince les fibres,
- d) on sèche ou on laisse sécher les fibres.
- 15
56. Procédé selon la revendication 55, caractérisé en ce qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 47 et 49 à 52 comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent, au moins un tensioactif amphotère et/ou non ionique, éventuellement au moins un colorant direct additionnel et/ou au moins une base d'oxydation éventuellement associée à
- 20
- au moins un coupleur, et d'autre part, une composition renfermant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.
- 25
57. Procédé selon l'une quelconque des revendications 55 ou 56, caractérisé en ce que les fibres kératiniques sont pigmentées ou colorées artificiellement.
- 30
58. Procédé pour colorer avec un effet éclaircissant une peau foncée, caractérisé en ce que l'on applique sur la peau une composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 47, puis à sécher ou laisser sécher la peau.
- 35
59. Dispositif à plusieurs compartiments pour la teinture et l'éclaircissement des cheveux, comprenant au moins un compartiment renfermant une composition selon l'une des revendications 31 à 47 et 49 à 54, comprenant au moins un colorant fluorescent au moins un tensioactif amphotère et/ou non ionique, éventuellement au moins un colorant direct additionnel et/ou au moins une base d'oxydation éventuellement associée à au moins un coupleur, et au moins un autre
- 40
- compartiment renfermant une composition renfermant au moins un agent oxydant.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ... / ...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA03106/BN/CW	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0304034	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Utilisation de compositions comprenant un colorant fluorescent et un tensioactif amphotère ou non ionique particuliers pour colorer avec un effet éclaircissant des matières kératiniques humaines			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		POURILLE-GRETHEN	
Prénoms		Chrystel	
Adresse	Rue	2, rue du Professeur René Leriche	
	Code postal et ville	92110	CLICHY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		PLOS	
Prénoms		Grégory	
Adresse	Rue	5 passage du Chemin Vert	
	Code postal et ville	75011	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 25 Septembre 2003 Catherine WATTREMEZ			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

CHRYSTEL POURILLE-GRETHEN

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.
1300 I STREET, N.W.
WASHINGTON, D.C. 20005

NEW U.S. PATENT APPLICATION
FILING DATE: APRIL 1, 2004
INVENTORS: CHRYSTEL POURILLE-GRETHEN ET AL.
ATTY. DOCKET NO.: 05725.1318-00000